ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



С А. Хахалин

2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛИГНИНСУЛЬФОНОВЫХ (ЛИГНОСУЛЬФОНОВЫХ) КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ПНД Ф 14.1:2.216-06

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2006 г.
(издание 2011 г)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.  В.С. Талисманов

Разработчик:

«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон: (495) 943-29-44
Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения» разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей в поверхностных и сточных водах фотометрическим методом

Диапазон измерений от 1 до 100 мг/дм^3

Если массовая концентрация лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей превышает верхнюю границу диапазона, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы их концентрация соответствовала регламентированному диапазону.

К идентичным по степени воздействия на окружающую среду и способам аналитического обнаружения к лигнинсульфоновым (лигносульфоновым) кислотам следует также отнести и лигнинсульфонаты (лигносульфонаты), которые являются солями щелочных металлов или аммония лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот

Определению мешают фенолы и ароматические амины Избавление от мешающих влияний описано в п 9

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений[1] – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1 Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений,	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U, при коэффициенте охвата k = 2, %
От 1 до 10 включ	15	30
Св. 10 до 100 включ.	10	20

Значения показателя точности методики используют при

– оформлении результатовизмерений, выдаваемых лабораторией,

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории,

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8 563-2009 (п 3 4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений)

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3 1 Средства измерений, вспомогательное оборудование

- Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий определять оптическую плотность при $\lambda = 430$ нм.
- Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 - 50 мм.
- Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008
- Гири по ГОСТ 7328-2001
- Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74
- Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91
- Пипетки с одной отметкой вместимостью 20, 50 $см^3$ по ГОСТ 29169-91
- Цилиндры или мензурки 1(3)-25, 1(3)-50, 1(3)-100 по ГОСТ 1770-74.
- Стаканы химические В-1-50, В-1-150, В-1-500 по ГОСТ 25336-82
- Колбы конические по ГОСТ 25336-82.
- Фильтр обеззоленный «синяя лента» по ТУ 6-09-1678-95.
- Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.
- Колонка с катионитом в H^+- форме
- Воронка Бюхнера по ГОСТ 9147-80

Примечания

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки

3 2 Реактивы

- Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- Натрий азотистокислый (натрия нитрит) по ГОСТ 4197-74.
- Серная кислота по ГОСТ 4204-77
- Натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77
- Лигнинсульфоновые вещества, лигнин, танин (условно принятый стандарт)

Примечания

1 Все реактивы, используемые для измерений, должны быть квалификации ч д а или х ч

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей основан на их взаимодействии с азотистой кислотой и образовании нитропроизводных желтого цвета. Интенсивность окраски в щелочной среде усиливается

Оптическую плотность растворов измеряют при λ=430 нм

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12 1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12 0 004-90.

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12 1 004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12 4 009-83

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1 005-88

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может проводить химик-аналитик, владеющий техникой фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоэлектроколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия.

Температура окружающего воздуха	(20 ± 5)°С
Атмосферное давление	(84-106) кПа
Относительная влажность не более 80 % при температуре 25°С	
Напряжение в сети	(220 ± 22) В
Частота переменного тока	(50 ± 1) Гц

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, установление и контроль стабильности градуировочной характеристики, отбор проб.

8.1 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Приготовление раствора натрия азотистокислого с массовой долей 10%

На аналитических весах взвешивают 10 г натрия азотистокислого, растворяют в 50 $см^3$ дистиллированной воды в колбе вместимостью 100 $см^3$, охлаждают и добавляют 40 $см^3$ дистиллированной воды.

Раствор применяют свежеприготовленным.

8.2.2 Приготовление раствора уксусной кислоты с массовой долей 10%

9,70 $см^3$ ледяной уксусной кислоты вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 3 месяца.

8.2.3 Приготовление раствора аммиака

12 $см^3$ концентрированного раствора аммиака вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 3 месяца.

8.2.4 Приготовление раствора гидроокиси натрия

На аналитических весах взвешивают 250 г гидроокиси натрия, осторожно растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды в термостойком стакане. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 2 месяца.

8.2.5 Приготовление раствора гидроокиси натрия с молярной концентрацией 1 моль/$дм^3$

На аналитических весах взвешивают 40 г гидроокиси натрия, растворяют примерно в 500 $см^3$ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью в 1 $дм^3$. Когда раствор остынет, объем доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 2 месяца.

8.2.6 Приготовление раствора серной кислоты с массовой долей 72%

К 30 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют (осторожно) 40 $см^3$ серной кислоты.

Раствор хранят в плотно закрытой посуде. Срок хранения 6 месяцев.

8.2.7 Приготовление основного градуировочного раствора лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот из танина[3] с массовой концентрацией 1,0 мг /см^3

Навеску 1,0 г танина помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. Растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой.

1 см^3 раствора должен содержать 1,0 мг лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот. Срок хранения 12 месяцев.

8.2.8 Приготовление рабочего градуировочного раствора лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот из танина с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3

Раствор готовят из основного раствора лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот путем разбавления. 25 см^3 основного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

1 см^3 раствора должен содержать 0,1 мг лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот. Раствор используют свежеприготовленным.

8.3 Построение градуировочных графиков

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот от 1,0 до 100 мг/дм^3.

Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п 7 и 9

Строят два градуировочных графика.

График № 1 – массовая концентрация лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот от 1,0 до 20 мг/дм^3, кювета с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

График № 2 – массовая концентрация лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот от 20 до 100 мг/дм^3, кювета с толщиной поглощающего слоя 10-20 мм.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2. Растворы в колбе доводят до метки дистиллированной водой, переносят в коническую колбу и далее обрабатывают как пробу по п.9. Измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 430 нм и вносят

---

[3] В качестве стандарта используют определенный или продажный препарат лигнинсульфоновых соединений (лигнина или танина) или лигнинсульфоновые кислоты, выделенные из сульфитных или сульфатных щелоков Продажные препараты лигнинсульфоновых соединений по своему характеру часто не соответствуют лигнинсульфоновым кислотам, получаемым из сточных вод Стандарт, приготовленный из щелоков исследуемого завода, служит не только для решения конкретных задач данного завода, но дает более правильные результаты при определении лигнинсульфоновых кислот других заводов (с сульфитным или сульфатным способом варки целлюлозы), чем стандарты, приготовленные из продажных препаратов (Приложение Б)

поправку на холостой опыт с дистиллированной водой.

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочного графика каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг/дм^3.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Массовая концентрация лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть раствора (см^3), помещаемая в мерную колбу вместимостью 100 см^3		
		Рабочий градуировочный раствор с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3		Основной градуировочный раствор с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3
1	0,0	0,0		
2	1,0	1,0		
3	5,0	5,0		
4	10,0	10,0		
5	15,0	15,0		
6	20,0	20,0	или	2,0
7	30,0			3,0
8	50,0			5,0
9	70,0			7,0
10	100,0			10,0

8.4 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже 1 раза в квартал, а также при смене реактивов, после ремонта или поверки прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3-х образцов из приведённых в таблице 2).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \le 0{,}01 \cdot C \cdot u_{I(TOE)_n}, \qquad (1),$$

где X – результат контрольного измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот в образце для градуировки, мг/дм^3.

$u_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности, %.

Значения $u_{I(TOE)}$ приведены в Приложении А.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

8.5 Отбор проб

8.5.1 Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб", ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

При отборе проб воды, загрязненной сульфитными щелоками вблизи от места их выпуска, следует учитывать, что удельный вес сульфитных щелоков очень высок, что затрудняет смешение их с поверхностной водой. Отсюда возникает необходимость тщательного выбора места отбора.

8.5.2 Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты 1:1, затем тщательно промывают водопроводной водой и ополаскивают дистиллированной водой.

8.5.3 Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала или стекла, подготовленные по п.8.5.2. Объём отбираемой пробы должен быть равен удвоенному объёму, необходимому для проведения анализа.

При отборе проб составляется акт или паспорт по отбору проб по утверждённой форме, в котором указывается:

- цель анализа;
- место и время отбора;
- номер пробы;
- объем пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Мешающее влияние фенолов и ароматических аминов частично можно устранить предварительной отгонкой с водяным паром, не меняя pH среды.

К 100 $см^3$ первоначальной или разбавленной пробы прибавляют 2 $см^3$ раствора нитрита натрия, 2 $см^3$ раствора уксусной кислоты и смесь перемешивают. Через 15 мин прибавляют 4 $см^3$ раствора аммиака. Измеряют оптическую плотность и вычитают из нее значение оптической плотности холостой пробы, которую обрабатывают тем же способом, но вместо раствора нитрита натрия прибавляют 2 $см^3$ дистиллированной воды. По градуировочному графику находят содержание определяемых веществ.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей, X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot K, \qquad (2)$$

где C- массовая концентрация лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

K - коэффициент разбавления.

При необходимости за результат измерений $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср} \qquad (4)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 1 до 10 включ.	28
Св.10 до 100 включ.	17

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm = 0{,}01 \cdot U \cdot X$, мг/дм^3,

где X – результат измерений массовой концентрации, установленный по п.10, мг/дм^3;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2).

Значение U приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm 0.01 \cdot U_л \cdot X$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $U_л < U$, где $U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание.

При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;

– способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;
- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность проведения контроля, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются во внутренних документах лаборатории.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (5)$$

где $X'_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$X_{ср}$ – результат измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma^2_{I(ТОБ)_{N_{ср}}} + \sigma^2_{I(ТОБ)_{N'_{ср}}}}, \qquad (6)$$

где $\sigma^2_{I(ТОБ)_{N'_{ср}}}, \sigma^2_{I(ТОБ)_{N_{ср}}}$ - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм^3.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4 - значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 1 до 10 вкл.	40
Св. 10 до 100 вкл.	28

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность[4], %	
		(1 до 10) мг/дм^3	(св. 10 до 100) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	В	2,5	2,5
Устранение мешающих влияний, u_2, %	В	2,2	2,2
Подготовка проб к анализу, u_3, %	В	2,7	2,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[5], u_r (σ_r), %	А	10	6
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[5], $u_{I(ТОБ)}$ ($\sigma_{I(ТОБ)}$), %	А	13	9
Стандартное отклонение измерений полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	А	14	10
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		15	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		30	20

Примечания.
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

[4] Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[5] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Б.1 Приготовление основного градуировочного раствора лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот из сульфитных щелоков

К 1 дм^3 сульфитных щелоков с концентрацией лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот 60-80 г/дм^3, прибавляют при перемешивании известковое молоко ($Ca(OH)_2$) до появления осадка большого объема (pH=11). Осадок оставляют для созревания на 4 ч (лучше на ночь), фильтруют на воронке Бюхнера (фильтрацию можно ускорить нагреванием суспензии) или центрифугируют на центрифуге (около 40 минут при оборотах 2000 об./мин). Полученный осадок промывают 3 раза дистиллированной водой.

Осадок переносят в литровую плоскодонную колбу и тщательно взбалтывают приблизительно с 700 см^3 дистиллированной воды до исчезновения комочков, затем барботируют через смесь двуокись углерода до pH = 7 (около 2 ч). Смесь фильтруют или центрифугируют, собирают фильтрат, осадок отбрасывают. В фильтрат добавляют при перемешивании небольшими порциями известковое молоко до pH=11, выделившийся осадок оставляют для созревания на ночь, затем фильтруют на воронке Бюхнера, промывают 3 раза дистиллированной водой.

Весь процесс с осадком повторяют ещё 2 раза (осаждение известковым молоком, фильтрование, насыщение с CO_2, фильтрование от $CaCO_3$). Фильтрат, полученный после третьего цикла (его не осаждают с известковым молоком) пропускают через колонку с катионитом в H^+-форме. На дно делительной воронки, объемом 25 см^3, укладывают небольшой слой стекловаты, затем воронку заполняют на половину объема катионитом КУ 2-8, промывают водой. Колонку заливают на сутки насыщенным раствором хлорида натрия, затем промывают 5-6 раз дистиллированной водой, пропускают 3-4 мл раствора соляной кислоты (1:3), затем пропускают через колонку фильтрат, не допуская пересыхания сорбента и образования в нем пузырьков воздуха.

Полученный элюат, содержащий практически только лигнинсульфоновые (лигносульфоновые) кислоты, разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе до 1000 см^3. В этом растворе определяют содержание лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот выпариванием и высушиванием аликвотной части раствора при 105°С. Выделенные лигнинсульфоновые (лигносульфоновые) кислоты пригодны для использования, если после их прокаливании при 600°С не остается остатка.

Концентрацию лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот в основном растворе рассчитывают по трем найденным концентрациям растворенных веществ (с учетом аликвоты).

Б.2 Приготовление рабочих градуировочных растворов лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот из сульфитных щелоков

Основной раствор разбавляют дистиллированной водой так, чтобы 1 $см^3$ рабочего раствора содержал 1,0 и 0,1 мг лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот.

Б.3 Приготовление основного градуировочного раствора лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот из сульфатных щелоков

20 г концентрированных сульфатных щелоков производства целлюлозы разбавляют в 2 $дм^3$ дистиллированной воды. К раствору постепенно прибавляют 20 $см^3$ 72% серной кислоты при 20°С. После перемешивания выпавший осадок оставляют стоять до следующего дня. Сливают раствор над осадком, затем осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и взбалтывают с 2 $дм^3$ дистиллированной воды. Осадок растворяют добавлением 1 $см^3$ 50 % гидроокиси натрия и снова осаждают серной кислотой. Процедуру повторяют 3 раза. После последнего фильтрования осадок экстрагируют эфиром и препарат высушивают при 80°С. Содержание золы в алкаллигнине, полученном этим методом, составляет 4,2%.

Взвешивают 5,000 г полученного препарата, добавляют в 1 $см^3$ раствора гидроокиси натрия с молярной концентрацией 1 моль/$дм^3$, растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

1 $см^3$ раствора содержит 5 мг лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот.

Б.4 Приготовление рабочих градуировочных растворов лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот из сульфатных щелоков

Разбавляют 2 $см^3$ основного раствора дистиллированной водой и доводят объем до 1 $дм^3$ 1 $см^3$ раствора содержит 1,0 мг лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот.

Разбавляют 20 $см^3$ основного раствора дистиллированной водой и доводят объем до 1 $дм^3$ 1 $см^3$ раствора содержит 0,1 мг лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
(РОСПРИРОДНАДЗОР)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ЦЕНТР АНАЛИЗА И ОЦЕНКИ
ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ»
(ФБУ «ФЦАО»)

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 001/01.00301-2010/2011

Методика измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей в поверхностных и сточных водах фотометрическим методом,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава поверхностных и сточных вод,

разработанная ФБУ «ФЦАО» 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр 1

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.216-06 «Методика измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей в поверхностных и сточных водах фотометрическим методом», 2011 г., на 16 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с **Федеральным** законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении **единства измерений** и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод) измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 листах.

И.о. директора ФБУ «ФЦАО» **С.А. Хахалин**

Дата выдачи: 15.03.2011 г.

125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 11, стр. 1, тел./факс (495) 943-29-44 www.fcaoiku

БЛАНК НЕ ЯВЛЯЕТСЯ ЦЕННОЙ БУМАГОЙ, изготовлен ЗАО "Опцион" (лицензия № 05-05-09/003 ФНС РФ) тел. (495) 726-4818

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 001/01.00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей в поверхностных *и сточных водах фотометрическим методом*

на 2 листах

1 Показатели точности измерений[1] приведены в таблице 1

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 1 до 10 включ.	15	30
Св. 10 до 100 включ.	10	20

2 Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых кислот

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %	
		(1 – 10) мг/дм^3	(св. 10 – 100) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1, %	B	2,5	2,5
Устранение мешающих влияний, u_2, %	B	2,2	2,2
Подготовка проб к анализу, u_3, %	B	2,7	2,7
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[3], u_r (σ_r), %	A	10	6
Стандартное *отклонение* результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[3], $u_{I(ТОБ)}$ ($\sigma_{I(ТОБ)}$), %	A	13	9
Стандартное отклонение измерений полученных в условиях воспроизводимости, u_R (σ_R), %	A	14	10
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		15	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		30	20

Примечания.

1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.

2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

---

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8,563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

[3] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях промежуточной прецизионности.

ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

к свидетельству № 001/01 00301-2010/2011 об аттестации методики измерений массовой концентрации лигнинсульфоновых (лигносульфоновых) кислот и их солей в поверхностных и сточных водах фотометрическим методом на 2 листах

3 Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Таблица 3 - Нормативы для процедур обеспечения приемлемости результатов измерений

Наименование операции	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Значение норматива при вероятности P = 0,95,%	
		(1 – 10) мг/дм^3	(св 10 – 100) мг/дм^3
Проверка приемлемости результатов параллельных измерений (определений)	Модуль разности двух параллельных определений, отнесенный к среднему арифметическому	r	
		28	17
Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	Модуль разности двух результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, отнесенный к среднему арифметическому	R[4]	
		40	28

Эксперт в области аттестации
методик (методов измерений)
Сертификат № RUM 02 33 00389
Дата выдачи 24 11 2009 г

Т.Н. Попова

[4] Результаты измерений на идентичных образцах исследуемого объекта, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики

gost.e-ecolog.ru